

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126702

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl. B22F 1/00
 B22F 9/14
 C22C 1/00
 C22C 21/00

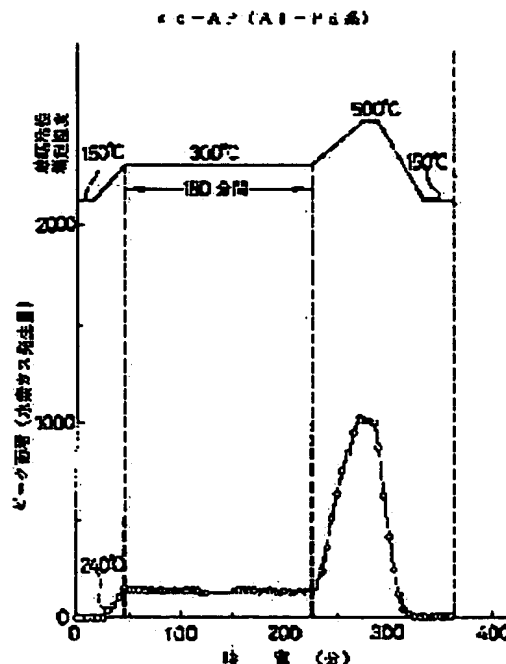
(21)Application number : 05-265591 (71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI
 INOUE AKIHISA
 YKK KK
 HONDA MOTOR CO LTD
 CHICHIBU ONODA CEMENT
 CORP
 (22)Date of filing : 29.09.1993 (72)Inventor : NOZAKI KATSUTOSHI
 MASUMOTO TAKESHI
 INOUE AKIHISA
 YAMAGUCHI MASASHI

(54) PRODUCTION OF QUASI-CRYSTALLINE AL ALLOY HYPERFINE GRAIN AND AGGREGATE THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce quasi-crystalline Al alloy hyperfine grains having excellent catalytic activity.

CONSTITUTION: The quasi-crystalline Al alloy hyperfine grains are a gaseous phase reactional product and are constituted of 20 to 30 atomic % Pd, and the balance Al. Pd has a catalytic function, and since the grain size (d) of the hyperfine grains is regulated to $\leq 200\text{nm}$, they have high specific surface area. The hyperfine grains have high catalytic activity in a methanol decomposition reaction, and the persistency of the activity is also good.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.02.2003

[Kind of final disposal of application]

K4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126702

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| B 2 2 F | 1/00 | N | | |
| | 9/14 | Z | | |
| C 2 2 C | 1/00 | M | | |
| | 21/00 | N | | |

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-265591

(22) 出願日 平成5年(1993)9月29日

(71) 出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅

11-806

(71) 出願人 000006828

ワイケイ株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地

(74) 代理人 弁理士 落合 健 (外1名)

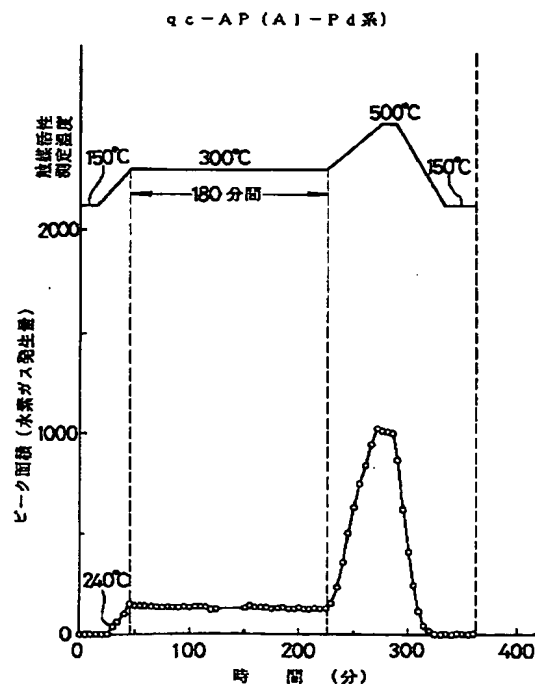
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 準結晶A1合金超微粒子およびその集合物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた触媒活性を有する準結晶A1合金超微粒子を提供する。

【構成】 準結晶A1合金超微粒子は、気相反応生成物であって、20原子% \leq Pd \leq 30原子%と、残部A1とからなる。Pdは触媒能を有し、また前記超微粒子はその粒径dが $d \leq 200$ nmであることから大きな比表面積を有する。このような前記超微粒子は、メタノール分解反応において高い触媒活性を有し、またその活性の持続性も良好である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $20\text{原子}\% \leq \text{Pd} \leq 30\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなることを特徴とする準結晶 A I 合金超微粒子。

【請求項 2】 $18\text{原子}\% \leq \text{Cu} \leq 23\text{原子}\%$ と、 $13\text{原子}\% \leq \text{Fe} \leq 15\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなることを特徴とする準結晶 A I 合金超微粒子。

【請求項 3】 $15\text{原子}\% \leq \text{Cu} \leq 20\text{原子}\%$ と、 $15\text{原子}\% \leq \text{Co} \leq 20\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなることを特徴とする準結晶 A I 合金超微粒子。

【請求項 4】 $10\text{原子}\% \leq \text{Ni} \leq 15\text{原子}\%$ と、 $15\text{原子}\% \leq \text{Co} \leq 20\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなることを特徴とする準結晶 A I 合金超微粒子。

【請求項 5】 $15\text{原子}\% \leq \text{Pd} \leq 30\text{原子}\%$ と、遷移元素（ただし、Pd を除く） $\leq 17\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなることを特徴とする準結晶 A I 合金超微粒子。

【請求項 6】 $15\text{原子}\% \leq \text{Pd} \leq 30\text{原子}\%$ と、遷移元素（ただし、Pd を除く） $\leq 17\text{原子}\%$ と、 $\text{B} \leq 10\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなることを特徴とする準結晶 A I 合金超微粒子。

【請求項 7】 $13\text{原子}\% \leq \text{V} \leq 17\text{原子}\%$ と、 $15\text{原子}\% \leq \text{Cu} \leq 20\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなることを特徴とする準結晶 A I 合金超微粒子。

【請求項 8】 A I と、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu または Pd から選択される少なくとも一種の合金元素との気相反応により準結晶 A I 合金が形成されるように成分調整された素材を用意し、その素材を、A I および合金元素に対して不活性なガスを含む雰囲気中でプラズマアーク溶解することにより、A I および合金元素を含む多数の準結晶 A I 合金組成のクラスタの蒸発と、それに次ぐ前記クラスタの集合による液滴の形成とを現出させることを特徴とする準結晶 A I 合金超微粒子の集合物の製造方法。

【請求項 9】 前記集合物に、前記準結晶 A I 合金超微粒子より A I または合金元素の少なくとも一方を溶出させる比表面積拡張処理を施す、請求項 8 記載の準結晶 A I 合金超微粒子の集合物の製造方法。

【請求項 10】 前記素材は、 $40\text{原子}\% \leq \text{Pd} \leq 50\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなる、請求項 8 または 9 記載の準結晶 A I 合金超微粒子の集合物の製造方法。

【請求項 11】 前記素材は、 $5\text{原子}\% \leq \text{Cu} \leq 20\text{原子}\%$ と、 $10\text{原子}\% \leq \text{Fe} \leq 30\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなる、請求項 8 または 9 記載の準結晶 A I 合金超微粒子の集合物の製造方法。

【請求項 12】 前記素材は、 $5\text{原子}\% \leq \text{Cu} \leq 10\text{原子}\%$ と、 $40\text{原子}\% \leq \text{Co} \leq 50\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなる請求項 8 または 9 記載の準結晶 A I 合金超微粒子の集合物の製造方法。

【請求項 13】 前記素材は、 $40\text{原子}\% \leq \text{Pd} \leq 50\text{原子}\%$ と、 $1\text{原子}\% \leq \text{遷移元素}$ （ただし、Pd を除く）

$\leq 10\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなる請求項 8 または 9 記載の準結晶 A I 合金超微粒子の集合物の製造方法。

【請求項 14】 前記素材は、 $40\text{原子}\% \leq \text{Pd} \leq 50\text{原子}\%$ と、 $1\text{原子}\% \leq \text{遷移元素}$ （ただし、Pd を除く） $\leq 10\text{原子}\%$ と、 $1\text{原子}\% \leq \text{B} \leq 20\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなる請求項 8 または 9 記載の準結晶 A I 合金超微粒子の集合物の製造方法。

【請求項 15】 前記素材は、 $25\text{原子}\% \leq \text{Ni} \leq 35\text{原子}\%$ と、 $40\text{原子}\% \leq \text{Co} \leq 50\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなる、請求項 8 または 9 記載の準結晶 A I 合金超微粒子の集合物の製造方法。

【請求項 16】 前記素材は、 $50\text{原子}\% \leq \text{V} \leq 70\text{原子}\%$ と、 $5\text{原子}\% \leq \text{Cu} \leq 20\text{原子}\%$ と、残部 A I とからなる、請求項 8 または 9 記載の準結晶 A I 合金超微粒子の集合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は準結晶 A I 合金超微粒子およびその集合物の製造方法に関する。

【0002】 ここで準結晶 A I 合金とは、一般に、通常の結晶では存在しない 5 回の回転対称性を持ち、且つ正 20 面体構造を有する A I 合金であって、結晶質 A I 合金と非晶質 A I 合金との中間的な構造を持つものである。また準結晶 A I 合金には準安定相として存在するものと、安定相として存在するものがあり、準安定相の準結晶 A I 合金は結晶化温度 T_x で安定相である結晶相に変化し、一方、安定相の準結晶 A I 合金はその融点まで安定に準結晶構造を維持する。

【0003】

【従来の技術】 従来、準結晶 A I 合金は、単ロール方式を採用した液体急冷法またはメカニカルアロイング法により製造されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 準結晶 A I 合金を触媒材料、磁性材料等として用いる場合、その特性を向上させるためには、準結晶 A I 合金を極微細な粒子状に形成する必要がある。

【0005】 しかしながら、前記液体急冷法によると、準結晶 A I 合金はリボン状をなすため、これを粉砕しても、得られる粒子はその直径がただだか $1 \sim 10 \mu\text{m}$ のものであり、また前記メカニカルアロイング法によってもミクロンオーダーのものが得られるにすぎない。したがって、従来法による準結晶 A I 合金粒子は、極微細化という要求に到底応じることはできない。

【0006】 本発明は前記に鑑み、極微細化を達成されて触媒材料、磁性材料等として最適な前記準結晶 A I 合金超微粒子およびその集合物の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る準結晶 A I

合金超微粒子は、 $20\text{原子}\% \leq \text{Pd} \leq 30\text{原子}\%$ と、残部A1とからなることを特徴とする。

【0008】また本発明に係る準結晶A1合金超微粒子は、 $15\text{原子}\% \leq \text{Pd} \leq 30\text{原子}\%$ と、遷移元素（ただし、Pdを除く） $\leq 17\text{原子}\%$ と、 $\text{B} \leq 10\text{原子}\%$ と、残部A1とからなることを特徴とする。

【0009】さらに本発明に係る準結晶A1合金超微粒子の集合物の製造方法は、A1と、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuまたはPdから選択される少なくとも一種の合金元素との気相反応により準結晶A1合金が形成されるように成分調整された素材を用意し、その素材を、A1および合金元素に対して不活性なガスを含む雰囲気中でプラズマアーク溶解することにより、A1および合金元素を含む多数の準結晶A1合金組成のクラスタの蒸発と、それに次ぐ前記クラスタの集合による液滴の形成とを現出させることを特徴とする。

【0010】なお、準結晶A1合金という概念には、準結晶単相組織を有するA1合金だけでなく、準結晶相および結晶相、準結晶相および非晶質相、ならびに準結晶相、結晶相および非晶質相を備えた混相組織を有するA1合金も含まれる。この場合、準結晶相の体積分率Vfは、 $Vf \geq 50\%$ であることが望ましい。また超微粒子とは、例えば粒径dが $d \leq 200\text{nm}$ であるものを言う。

【0011】

【作用】A1-Pd系準結晶A1合金超微粒子は、極微細化の達成に伴い比表面積が大きく、また触媒能を有するPdを含有しているので触媒材料として有効である。

【0012】触媒材料としては、その構成元素の不飽和度（非結合性）が大きい方が良く、その不飽和度は結晶、準結晶、非晶質の順に大となる。したがって、触媒材料としては非晶質構造のものが最も良いことになるが、非晶質構造は高温下において容易に結晶構造に変化するため高温安定性が乏しい。一方、前記組成の準結晶A1合金は、安定相のもので $1100 \sim 1350\text{K}$ まで、また準安定相のもので $870 \sim 940\text{K}$ までそれぞれ準結晶構造を維持し、したがって優れた高温安定性を有する。

【0013】A1-Pd-遷移元素-B系準結晶A1合金超微粒子は、フェリ磁性を有すると共にその極微細化に伴い単磁区粒子となるので、優れた磁気特性を有する磁性材料であり、磁性流体として最適である。またPdの含有に伴い触媒活性も備えている。

【0014】前記製造方法によれば、準結晶A1合金よ

りなる超微粒子の集合物を一溶解工程にて容易に得ることができる。またA1および合金元素の沸点が比較的接近しているので、溶解温度により準結晶A1合金超微粒子の粒径制御を容易に行うことができ、さらに気相反応下での準結晶A1合金超微粒子の製造であるから、それら粒子が凝集することがなく、また高純度である。

【0015】なお、A1よりも沸点が著しく高い高沸点元素の場合でも、プラズマアーク溶解による強制的な蒸発が実行されるので、素材中にその高沸点元素を、例えば10原子%程度含有させておくと、超微粒子にはその高沸点元素を最大で5原子%程度含有させることができる。

【0016】

【実施例】準結晶A1合金超微粒子（以下、本欄においてqc-APという）は、A1と少なくとも一種の遷移元素（以下、本欄においてTEという）とから構成されるか、またはA1と、少なくとも一種のTEと、Bとから構成される。TEとしては、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびPdが用いられる。

【0017】qc-APは、A1と前記合金元素との気相反応生成物であるから、各元素の沸点は比較的接近している。

【0018】表1は、各元素の沸点（K）を示す。

【0019】

【表1】

| 元素 | 沸点（K） | 元素 | 沸点（K） |
|----|-------|----|-------|
| A1 | 2520 | Cu | 2566 |
| Cr | 2672 | Pd | 2964 |
| Fe | 2862 | Mn | 2368 |
| Co | 2928 | V | 3653 |
| Ni | 2914 | B | 2823 |

【0020】表2は、A1と合金元素との気相反応により準結晶A1合金が形成されるように成分調整された各種素材およびその素材から得られるqc-APの組成を示す。各化学式において、数値の単位は原子%であり、これは後述するものにおいて同じである。ba1は残部を、また括弧内は具体例をそれぞれ示す。

【0021】

【表2】

| 素 材 | q c - A P |
|--|---|
| Al _{bal} Pd _{40~50} | Al _{bal} Pd _{20~30} (Al ₇₅ Pd ₂₅) |
| Al _{bal} Cu _{5~20} Fe _{10~30} | Al _{bal} Cu _{18~23} Fe _{13~15} (Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅) |
| Al _{bal} Cu _{5~10} Co _{40~50} | Al _{bal} Cu _{15~20} Co _{15~20} (Al ₆₅ Cu ₂₀ Co ₁₅) |
| Al _{bal} Pd _{40~50} TE _{1~10} | Al _{bal} Pd _{15~30} TE _{≤17} (Al ₇₂ Pd ₂₀ Cr ₈ 、Al ₇₀ Pd ₁₇ Fe ₁₃ 、 Al ₇₅ Pd ₁₅ Co ₁₀ 、Al ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀) |
| Al _{bal} Pd _{40~50} TE _{1~10} B _{1~20} | Al _{bal} Pd _{15~30} TE _{≤17} B _{≤10} (Al ₆₄ Pd ₁₅ Mn ₁₅ B ₆) |
| Al _{bal} Ni _{35~35} Co _{40~50} | Al _{bal} Ni _{10~15} Co _{15~20} (Al ₇₀ Ni ₁₅ Co ₁₅) |

【0022】表2において、Al-Cu-Fe系、Al-Cu-Co系、Al-Pd-Mn系、Al-Pd-Mn-B系、Al-Ni-Co系のq c-A Pは安定相として存在する。

【0023】

【外1】

Vを含む素材としては、Al_{bal} V_{50~70} Cu_{5~20}を挙ることができ、その素材から得られるq c-A PはAl_{bal} V_{13~17} Cu_{15~20} といった組成を有し、具体例としてはAl₆₅ V₁₅ Cu₂₀が該当する。

表2において、Al-Pd-TE系素材には、Al_{bal} Pd_{40~50} Fe_{5~10}が含まれ、その素材からはAl_{bal} Pd_{13~17} Fe_{13~17} が得られる。またAl-Pd-TE系素材には、Al_{bal} Pd_{40~50} Mn_{1~3} も含まれ、その素材からはAl_{bal} Pd_{18~24} Mn_{8~10}が得られる。

【0024】前記のような各種qc-APにおいて、Al-Pd系、Al-Cu-Fe系、Al-Cu-Co系、Al-Pd-TE系のqc-APは極微細化の達成に伴い比表面積が大きく、また触媒能を有するPd、Cuを含有しているので、触媒材料として有効である。

【0025】表3は各種qc-APの融点を示す。

【0026】

【表3】

| qc-AP | 融点 (K) |
|-----------|--------|
| Al-Pd系 | 1100 |
| Al-Cu-Fe系 | 1135 |
| Al-Cu-Co系 | 1100 |
| Al-Pd-Mn系 | 1100 |
| Al-Cu-Cr系 | 1100 |

【0027】表4は、Al-Pd-TE系qc-APの結晶化温度Txを示す。

【0028】

【表4】

| qc-AP | 結晶化温度Tx (K) |
|--|-------------|
| Al ₇₂ Pd ₂₀ Cr ₈ | 940 |
| Al ₇₀ Pd ₁₇ Fe ₁₃ | 870 |
| Al ₇₅ Pd ₁₅ Co ₁₀ | 890 |

【0029】表3、表4から明らかなように、各種qc-APは高い融点を有するか、または高い結晶化温度Txを有し、それらの温度に到達するまでは準結晶構造を維持するので、優れた高温安定性を有する。通常の非晶質Al合金は、その結晶化温度Txが473~573Kであって、高温安定性が乏しい。

【0030】またqc-APの集合体に、Alまたは合金元素の少なくとも一方の一部を選択的に溶出させる比表面積拡張処理を施すと、そのqc-APの触媒活性を一層向上させることができる。この場合、qc-APの正20面体構造はその相互作用が大きいため、処理後のqc-APはスケルトン構造を保持する。

【0031】また表2において、Al₆₄Pd₁₅Mn₁₅B₆は、特に磁性材料として、またAl₇₀Ni₁₅Co₁₅は、特に水素付加反応における触媒材料としてそれぞれ有効である。さらにAl-V-Cu系qc-APは、例えばメタノール分解反応における触媒材料として用いられる。Al-V-Cu系合金は非晶質形成能を有し、

熱処理により非晶質相から準結晶相へ相変態することが知られている。また製造条件によっては、非晶質相と準結晶相との混相であるqc-APが得られ、このqc-APは高い触媒活性を有する。

【0032】qc-APの製造に当っては、素材をAlおよび合金元素に対して不活性なガスを含む雰囲気中でプラズマアーク溶解することにより、Alおよび合金元素を含む多数の準結晶Al合金組成のクラスタの蒸発と、それに次ぐクラスタの集合による液滴の形成とを現出させる、といった方法が採用される。

【0033】図1は前記製造方法におけるqc-APの形成メカニズムを示す。

【0034】図1(a)において、素材1を不活性なガスGを含む雰囲気中にて電極2を用いてプラズマアーク溶解すると、ガスGはアークプラズマにより原子状に解離(G⁺)して、溶融した素材1中へ溶解し、次いで素材1内から分子(G)となって放出され、この溶解および放出が繰返される。この放出時に素材1から多数のクラスタ3が活発に蒸発する。このクラスタ3はAlおよび合金元素を含む準結晶Al合金組成を有する。これは、前記沸点相互の関係からAlおよび合金元素の蒸発速度が比較的接近していることに起因する。

【0035】図1(b)において、各クラスタ3が略同一組成であることから、それらが集合、即ち、衝突、融合、成長して200nm以下の超微粒子サイズの球状液滴4が形成され、それが凝固することによってqc-APが得られる。

【0036】以下、具体例について説明する。

【0037】図2はqc-APの集合物の製造に用いられる装置を示す。その製造装置は、メインチャンバ5と、そのメインチャンバ5の側方に配設されたサブチャンバ6とを有し、両チャンバ5、6はダクト7およびその下端に取付けられたノズル8を介して連通する。メインチャンバ5内に挿入されたタングステン電極2とメインチャンバ5内に設置されたCu製ハース9とが電源10に接続される。サブチャンバ6内には、前後左右方向に移動自在の可動基板11が配置されてノズル8と対向する。メインチャンバ5は雰囲気ガス供給源12に接続され、一方、サブチャンバ6は真空ポンプ13に接続される。

【0038】AlおよびPdよりなる合金素材としてAl_{57.5}Pd_{42.5}合金素材を選定した。またAlおよびPdに対して不活性なガスとしては、50体積%アルゴンガスおよび50体積%窒素ガスよりなる混合ガスが用いられる。その他、この種不活性なガスとしては、窒素ガス単独、アルゴンガス単独、または水素ガスを50体積%以下含むアルゴンガスを使用することもできる。

【0039】次に、前記製造装置を用いたqc-APの集合物の製造例について説明する。このqc-APは、メタノール分解反応(CH₃OH→CO+2H₂)にお

ける触媒材料として用いられる。

【0040】(1) ハース9内に、20gのAl57.5Pd42.5合金素材1を入れた。

【0041】(2) 真空ポンプ13を作動させてメインチャンバ5およびサブチャンバ6内を、それらチャンバ5、6内の気圧が 1×10^{-4} Torrになるまで排気し、次いで雰囲気ガス供給源12を作動させてメインチャンバ5内に混合ガスを供給した。メインチャンバ5内の混合ガスは、真空ポンプ13の作動によりダクト7およびノズル8を通じてサブチャンバ6内に流入し、その後サブチャンバ6内から流出するので、メインチャンバ5内の気圧が100~200Torrの定常状態になるように、雰囲気ガス供給源12からの混合ガス供給量を調節した。

【0042】(3) タングステン電極2およびハース9間に電圧を印加してアーク放電を発生させ、アーク電流100~300Aの条件下で前記合金素材1をプラズマアーク溶解した。この溶解によりAlおよびPdを含む準結晶Al合金組成のクラスタ3が蒸発し、そのクラスタ3の集合による液滴4の形成、それに次ぐ液滴4の冷却によってqc-APが形成され、そのqc-APはダクト7を通じてノズル8から基板11上に噴出されてそこに堆積し、これにより粒径Dが $D \leq 200$ nmのqc-APの集合物を得た。このqc-APの組成はAl75Pd25、融点は1100K、結晶化温度Txは850K、比表面積は $15 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0043】また集合物に対する比表面積拡張処理として、集合物を10%HCl溶液中に投入して10分間保持し、Alを一部溶出させた集合物を得た。この場合、qc-APの正20面体構造の相互作用が大きいため、前記酸処理によりスケルトン構造のqc-AP（以下、qc-APsという）が得られ、これにより比表面積が拡張される。このqc-APsの比表面積は $50 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

gであった。

【0044】さらに集合物を900Kで1時間加熱して結晶質Al合金超微粒子（以下、c-APという）の集合物を得た。

【0045】さらにまた素材として純Pdおよび純Cuを用い、前記と同様の方法で結晶質Pd超微粒子（以下、c-PPという）の集合物と、結晶質Cu超微粒子（以下、c-CPという）の集合物を得た。

【0046】担体としてMgO粉末を選択し、触媒材料である10重量%の各集合物と90重量%のMgO粉末とを混合し、次いで各混合物より直径5mm、厚さ3mmの圧粉体を成形し、さらに各圧粉体に500℃、5時間の焼成処理を施し、その後各焼成体に粉碎処理を施して5種類の触媒を得た。

【0047】各触媒を用い、メタノール分解反応における触媒活性評価テストを行った。テスト条件は、メタノール供給速度 0.02cc/min、キャリアガス 窒素ガス、キャリアガス供給速度 100cc/min、触媒活性測定温度 150~500℃であり、分解ガスの分析法としてガスクロマトグラフ法を適用した。

【0048】図3~図7は、ガスクロマトグラフ法における時間と、触媒活性測定温度（150℃→300℃→500℃→150℃）および水素ガスに関するピーク面積、したがって水素ガス発生量との関係を示す。触媒中の超微粒子と各図との関係は、qc-APが図3に、qc-APsが図4に、c-APが図5に、c-PPが図6に、c-CPが図7にそれぞれ該当する。

【0049】表5は、図3~図7における水素ガス発生開始温度、300℃到達時の水素ガス発生量および300℃に到達してから180分間経過時の水素ガス発生量をそれぞれ示す。

【0050】

【表5】

| 触媒材料 | 水素ガス発生開始温度(℃) | 300℃到達時、水素ガス発生量 | 300℃、180分間経過時、水素ガス発生量 |
|--------------------|---------------|-----------------|-----------------------|
| qc-AP (Al-Pd系) | 240 | 142 | 124 |
| qc-APs (Al-Pd系) | 189 | 355 | 356 |
| c-AP (Al-Pd系) | 295 | 25 | 20 |
| c-PP (Pd系) | 214 | 104 | 88 |
| c-CP (Cu系) | 266 | 192 | 33 |

【0051】図3、図5および表5において、触媒材料

としてqc-APを用いると、c-APを用いた場合に

比べて、水素ガス発生開始温度が低く、また300℃到達時および300℃、180分間経過時の水素ガス発生量も多い。これにより、 q_c-AP は高い触媒活性を有し、またその活性の持続性も良好であることが判る。この触媒活性およびその持続性は、図4に示す q_c-AP_s の場合、なお一層の向上がみられ、これは q_c-AP_s の比表面積が q_c-AP のそれに比べて約3.3倍拡張されていることに起因する。

【0052】図6に示す $c-PP$ の場合、水素ガス発生開始温度は比較的低いが触媒活性が乏しい。また図7に

示す $c-CP$ の場合、水素ガス発生開始温度が比較的高く、また触媒活性の持続性が q_c-AP 、 q_c-AP_s に比べて劣る。

【0053】表6は、 $Al-Cu-Fe$ 系、 $Al-Cu-Co$ 系、 $Al-Pd-Te$ 系の q_c-AP よりなる他の触媒材料および前記と同様の触媒活性評価テストにおける各触媒材料の触媒活性を示す。

【0054】

【表6】

| 触媒材料 (数値は原子%) | 水素ガス発生開始温度 (℃) | 300℃到達時、 水素ガス発生量 | 300℃、180分 間経過時、水素 ガス発生量 |
|----------------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------|
| $Al_{0.5}Cu_{2.0}Fe_{1.5}$ | 215 | 236 | 204 |
| $Al_{0.5}Cu_{2.0}Co_{1.5}$ | 239 | 268 | 260 |
| $Al_{1.5}Pd_{2.0}Cr_{0.5}$ | 239 | 196 | 187 |
| $Al_{1.0}Pd_{1.5}Fe_{1.5}$ | 215 | 134 | 102 |
| $Al_{1.5}Pd_{1.5}Co_{1.0}$ | 214 | 169 | 155 |
| $Al_{1.0}Pd_{2.0}Mn_{1.0}$ | 215 | 162 | 159 |

【0055】表6より、他の組成を有する q_c-AP も前記の場合と同様に優れた触媒活性およびその持続性を有することが明らかである。

【0056】図8は、組成が $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$ である q_c-AP のX線回折結果を示す。図8において、所定の 2θ の位置にピークp1～p6が現われており、したがって q_c-AP は準結晶 Al 合金よりなることが明らかである。図9は、前記組成($Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$)を有する q_c-AP の準結晶構造を示す電子回折パターンを示し、黒色の線状部分は装置の一部が投影されたものである。図9において、小さな白点状をなす回折点の配列が観察される。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、極微細化を達成されて、触媒材料、磁性材料等として最適な準結晶 Al 合金超微粒子およびその超微粒子を容易に得ることが可能な製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】準結晶 Al 合金超微粒子の形成メカニズムを示す説明図である。

【図2】準結晶 Al 合金超微粒子集合物製造装置の概略

図である。

【図3】触媒活性評価テスト結果の第1例を示すグラフである。

【図4】触媒活性評価テスト結果の第2例を示すグラフである。

【図5】触媒活性評価テスト結果の第3例を示すグラフである。

【図6】触媒活性評価テスト結果の第4例を示すグラフである。

【図7】触媒活性評価テスト結果の第5例を示すグラフである。

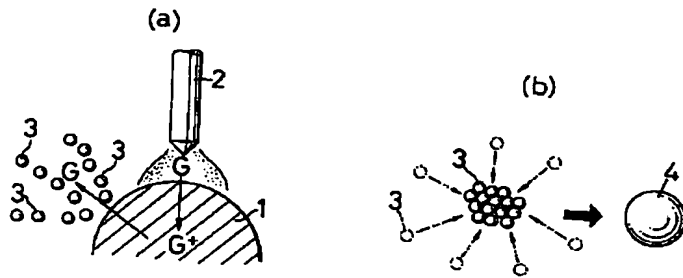
【図8】準結晶 Al 合金超微粒子のX線回折図である。

【図9】準結晶 Al 合金超微粒子の電子線回折写真である。

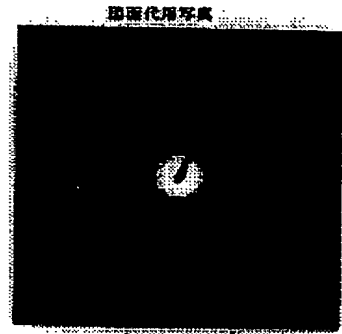
【符号の説明】

| | |
|----------|-----------------|
| 1 | 素材 |
| 2 | 電極 |
| 3 | クラスタ |
| 4 | 液滴 |
| G | 不活性なガス |
| q_c-AP | 準結晶 Al 合金超微粒子 |

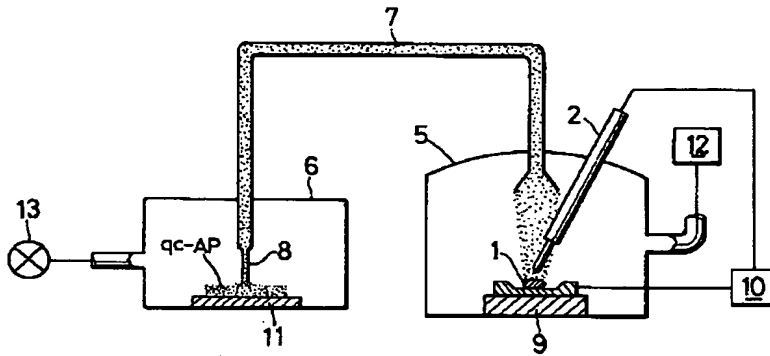
【図1】



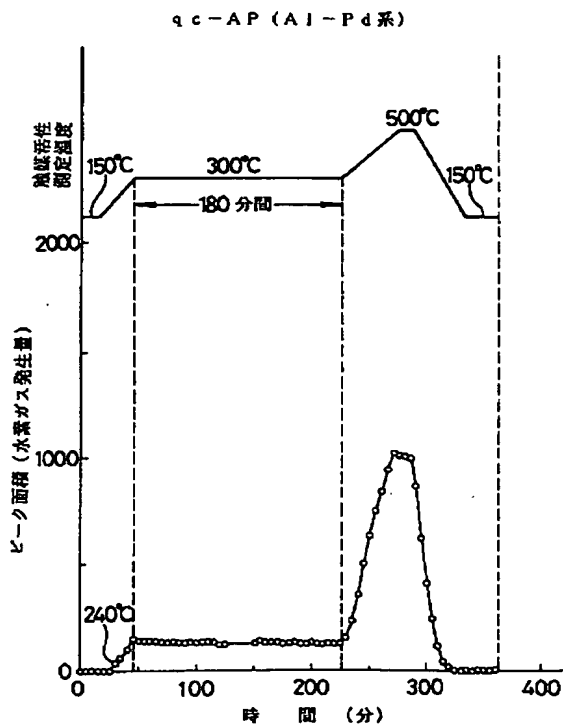
【図9】



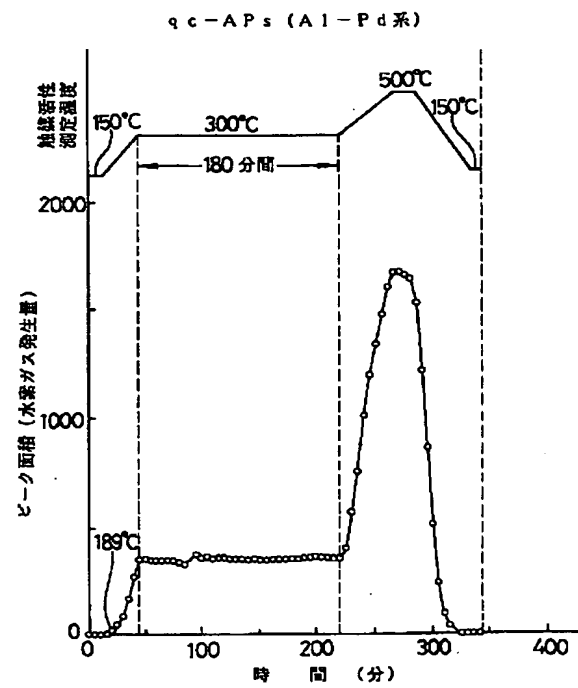
【図2】



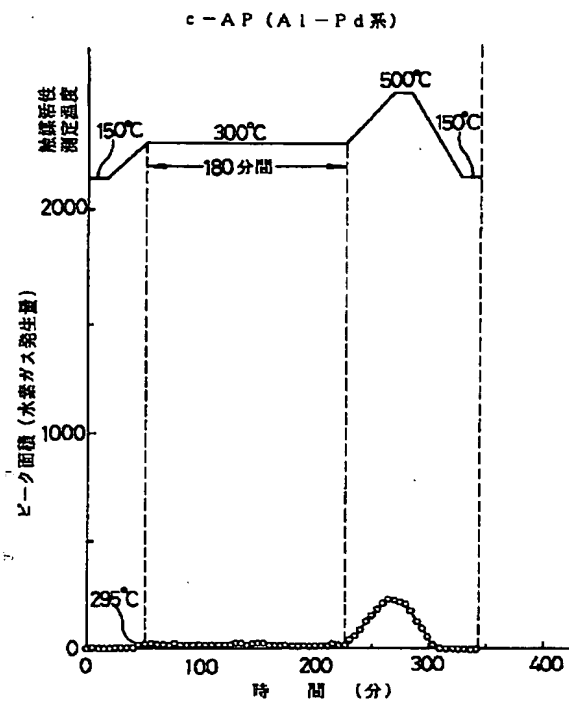
【図3】



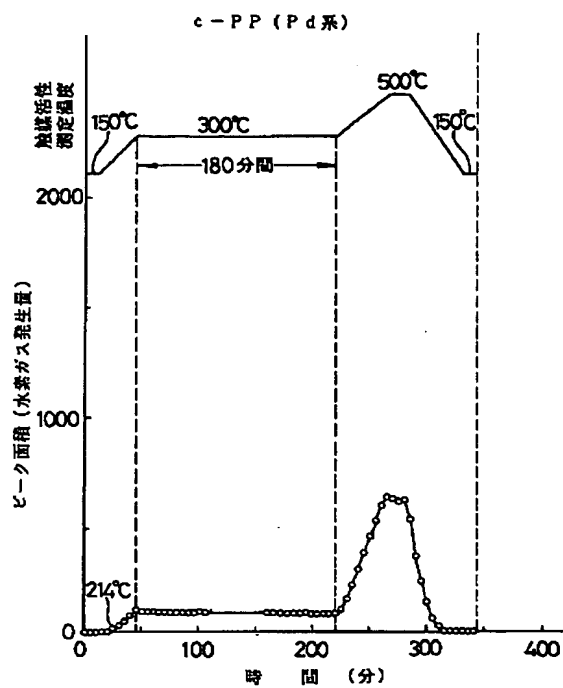
【図4】



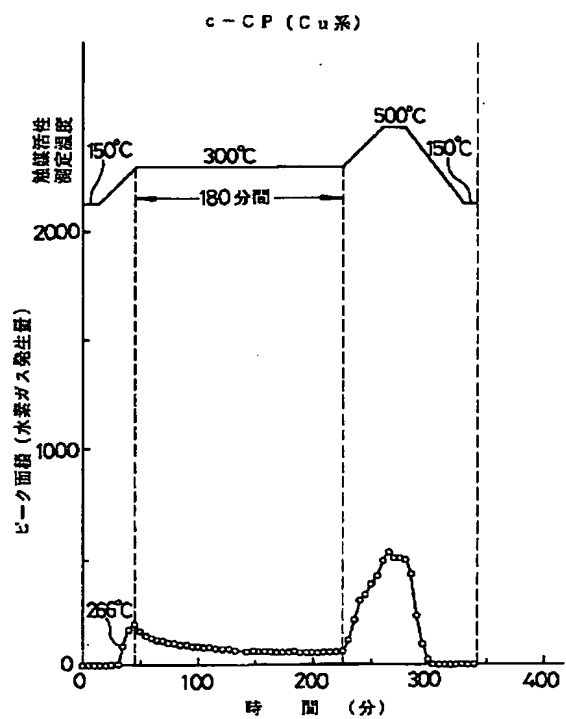
【図 5】



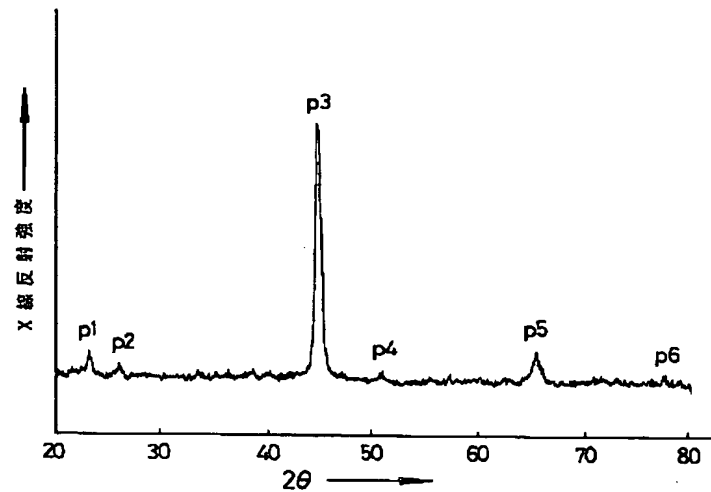
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 12 月 14 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】(3) タングステン電極 2 およびハース 9 間に電圧を印加してアーク放電を発生させ、アーク電流 100～300A の条件下で前記合金素材 1 をプラズ

マアーク溶解した。この溶解により Al および Pd を含む準結晶 Al 合金組成のクラスタ 3 が蒸発し、そのクラスタ 3 の集合による液滴 4 の形成、それに次ぐ液滴 4 の冷却によって qc-AP が形成され、その qc-AP はダクト 7 を通じてノズル 8 から基板 11 上に噴出されてそこに堆積し、これにより粒径 d が $d \leq 200 \text{ nm}$ の qc-AP の集合物を得た。この qc-AP の組成は Al 75Pd25、融点は 1100K、結晶化温度 T_x は 850K、比表面積は $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

フロントページの続き

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

(71) 出願人 000000240

秩父小野田株式会社

東京都港区西新橋二丁目 14 番 1 号

(72) 発明者 野崎 勝敏

埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社
本田技術研究所内

(72) 発明者 増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉 3 丁目 8-22

(72) 発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅
11-806

(72) 発明者 山口 正志

宮城県仙台市太白区泉崎 1 丁目 16-23-
103